

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-127682

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月14日

C 04 B 38/06
// B 01 J 20/12
32/00

6865-4G
7106-4G
7158-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ハニカム状シリカゲル成形体

⑯ 特 願 昭59-251060

⑰ 出 願 昭59(1984)11月27日

⑱ 発 明 者 戸 田 文 和 鎌倉市手広731の1

⑲ 発 明 者 佐 浦 英 二 相模原市上溝1丁目6番9号

⑳ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

㉑ 代 理 人 弁理士 安田 敏雄

明 細 書

1. 発明の名称

ハニカム状シリカゲル成形体

2. 特許請求の範囲

1. 粉末状シリカゲルおよび有機バインダーを1種以上含むバインダーから成る混合物を混練し、該混練物をハニカムダイスを通してハニカム状に押出し成形し、該押出物を乾燥および/または焼成したものであることを特徴とするハニカム状シリカゲル成形体。

2. 粉末状シリカゲルの粒度が100メッシュ以下でなおかつその内の50%以上が150メッシュ以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハニカム状シリカゲル成形体。

3. 上記成形体中に含まれる永久バインダーの総和が50重量% (乾燥基準) 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハニカム状シリカゲル成形体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、吸着剤、触媒担体等の分野を中心として広範な用途に使用される多孔性成形体、特にシリカゲルを素材とするハニカム状成形体の提供に関する。

(従来の技術)

近年、多孔性無機物質の用途開発が急速に展開され、例えば吸着剤、濾過材、断熱材、吸音材、触媒担体等の分野を中心として、広範囲に使用されているのであり、またその代表的な多孔性無機物質としては、例えばゼオライト (合成および天然)、 γ -アルミナ、シリカ-アルミナ、ペーライト、活性チタニア、活性炭、モレキュラーシービングカーボン等を挙げることができる。かかる多孔性無機物質の広範な各種分野への適用が検討されるようになると、素材のままの形状では、その取扱いの便や作用効果に対する影響等の面において問題が生じ、現行ではこれらをペレット状、ビーズ状等に成形して用いることが多用されている。しかしながら、これらビーズ状、ペレット状成形体では、使用装置への組み込みにおいて、ハ

ンドリングが煩雑化するのみならず、粉化し易いとともに充填密度が不均一化し易く、更には圧損が大きく、通過媒体の拡散速度、即ち反応速度が遅いという問題点が存在する。このため最近では、ビーズ状またはペレット状にバインダーを加えてこれをプレス成形したもの、あるいは線状押出物を集積塊とした物等が発明され、また使用されている。これらの成形体を使用することによって、先に述べたハンドリング、粉化、充填密度等の問題は改善されるが、圧損については、従来のビーズ状、ペレット状のものを充填した場合と比べて大きな差は見られない。このためかかるプレス成形品、あるいは線状押出物の集積塊は、基本的にはビーズ状、ペレット状が適用可能な場所、用途にその代替品として改善的に使用される域を出ないのであり、例えばガス体等の反応に用いられる触媒担体のように、圧損を嫌う用途には、圧損に強いハニカム状のものが實用されているのであり、かかるハニカム状成形体の素材としては、従来、ゼオライト、γ-アルミナ、ペーマイト、活

性炭等が用いられているのであるが、シリカゲルを素材とするハニカム状成形体は、その製造方法の困難さから実現していないのである。しかしながら、素材としてのシリカゲルは、細孔容積が大きく、その細孔容積、細孔径、比表面積、表面構造を自由に調節できるという特長から、吸着剤、触媒担体等の用途に対しては、きわめて有用な素材である。このシリカゲルを素材とする成形体としては、現在の処、ビーズ状、ペレット状等の成形体で使用されているが、シリカゲルが最適な素材として選ばれるような吸着剤、触媒担体等の用途、特にガス体等の反応に用いるものにおいては、圧損が大きいことはきわめて大きな欠点であり、圧損が小さく、媒体の拡散速度、即ち反応速度が遅いような、シリカゲルを素材とするハニカム状成形体の実現が熱望される処である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記のような事情に着目してなされたものであり、圧損が小さく、反応速度が速く、ハンドリングが容易で粉化しにくいようなシリカ

3

ゲルを素材とするハニカム状成形体を、その製造方法の困難を克服して提供しようとするものであり、即ちハニカム状成形体を得る方法としては、既知のような種々の方法が可能であるが、その生産性、経済性の観点からは、ハニカムダイスを通してハニカム状に押し出し成形した後、乾燥および/または焼成する手段が有利であるとの結論が得られるが、問題はシリカゲルを前記押し出し成形する可能性についての検討である。周知のように粉末状シリカゲルとして一般に利用できる破砕型シリカゲルは、その名称の示すように、製造工程におけるひび割れ等により、各個がきわめて不規則な形状を呈しているため、他の多孔性無機物質に比較して特にすべり性が劣悪で、このためハニカム状に押し出し成形することはきわめて困難である。そこで本発明者等は、かかる粉末状シリカゲルを原料とするハニカム状の押し出し成形を可能とすべく、試案検討を重ねた結果、従来のようにバインダーとして無機バインダーを利用するだけでは、その押し出し成形性が悪く、良好なハニカム成形体

4

を得ることは不可能であるが、有機バインダーを適切に用いた場合には、良好なハニカム状成形体の得られることを確認したものである。従って本発明は、粉末状シリカゲルおよび有機バインダーを1種以上含むバインダーから成る混合物を混練し、該混練物をハニカムダイスを通してハニカム状に押し出し成形し、該押し出し物を乾燥および/または焼成したものであることにあり、更には前記粉末状シリカゲルの粒度が100メッシュ以下でなおかつその内の50%以上が150メッシュ以下であることにあり、更には上記成形体中に含まれる永久バインダーの総和が50重量%（乾燥基準）以下であることにある。

(作 用)

本発明の技術的手段によれば、粉末状シリカゲルに有機バインダーを1種以上含むバインダーを添加してこれを混練し、かくして粘稠状に調整した混練物をハニカム状に押し出すことになるが、本発明において用いる有機バインダーについては特段の制限はなく、粉体に対して粘結機能を発揮す

るものであれば全て利用することができるが、上述のように粉末状シリカゲルはそのすべり性が悪いために、可及的、すべり性の良い有機バインダーを用いることが望ましく、代表的なものとしては、例えばMC、CMC、澱粉、CMS（カルボキシメチルスターチ）、HEC（ヒドロキシエチルセルローズ）、HPC（ヒドロキシプロピルセルローズ）、リグニンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸カルシウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、フェノール樹脂、メラミン樹脂等が例示される。ここで、無機バインダーを併用することは自由であり、その代表的なものとしては、例えばコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイダルチタン、硅酸塩、アルミン酸塩、金属アルコキシド、ペントナイト、セピオライト、燐酸アルミニウム等が例示される。尚これらの有機バインダー、無機バインダーについては、何れも2種以上併用しても支障ない。

前記粉末状シリカゲルおよびバインダーの混合、

混練手段についても制限はなく、公知の装置および機器を利用すればよいが、ハニカム状成形体の押出し成形に当って、スクリー式押出成形機を用いる場合には、該成形機のスクリーを利用して混練することも可能である。かくして混練された材料は、前記スクリー式押出成形機またはプランジャー式押出成形機（公知のため図示は省略する）を用い、成形機押出口に設けたハニカムダイスを通過させることにより、ハニカム状成形体の押出し成形を行なうのである。かくして押出し成形されたハニカム状成形体は、常法に従ってその乾燥および/または焼成を行なって製品とするのである。ここで乾燥および/または焼成とあるのは、次のような場合を含むからである。即ちバインダーとして有機バインダーのみを使用した場合には、乾燥のみを行なえば、無機バインダーを併用した場合よりも、後述するボロシテイ、 H_2O 吸着能の優れたハニカム状成形体を得ることができる。しかしながら有機バインダーとして水溶性有機物を使用した場合には、成形体が耐水性を持

7

たず、耐水性を必要としない用途に対しては最適であるが、耐水性を必要とする用途に対しては使用に耐えないため、このような場合には無機バインダーを併用し、かつ焼成まで行なう必要があるからである。

上記のようにして得られた本発明によるハニカム状シリカゲル成形体は、第1図に示した圧力損失比較（図において縦軸は圧力損失、横軸は流速を示している）のグラフ図でも明かなように、ペレット状成形体（ビーズ状成形体も略同様）の場合の圧損に比し、はるかに圧損が小さく、また第2図に示した H_2O 吸着能（図において縦軸は H_2O 吸着量、横軸は時間を示している）比較においても、ペレット状成形体（ビーズ状成形体も略同様）の場合を凌駕し、シリカゲルが最適な素材として選ばれるような、吸着剤、触媒担体等の用途、特にガス体等の反応において、きわめて有利な成形体といえるのである。

次に本発明における粉末状シリカゲルにおけるメッシュ限定と、永久バインダーの総和量限定に

8

ついて述べる。

原料である粉末状シリカゲルはきわめてすべり性が悪いので、100メッシュ以上の粒子が含まれていると、微細なハニカム構造体を押出すに当って、その押出成形性が悪化するからであり、また粒度が100メッシュ以下であり、なおかつその内の50%以上が150メッシュ以下である粉末状シリカゲルを使用することによって、その押出成形性を更に良好とするからである。

また成形体中に残存する永久バインダーの総和が増大するにつれて、成形体強度は増大するものの、それに反して成形体中のシリカゲル分が減少するために、ボロシテイ並びに、 H_2O 吸着能が共に低下するが、特に永久バインダーの総和が成形体中において50重量%（乾燥基準）を超えると、バインダーがシリカゲル粒子表面を覆うために、ボロシテイ、 H_2O 吸着能が大幅に低下する。しかしながら、永久バインダーの固形分総和が50%以下となる範囲に止めることによって、吸着剤、触媒担体等として、より好適な成形体を得ること

ができる。ここで乾燥基準とは、乾燥および／または焼成することによって得られた成形体を、110℃×2時間、再乾燥した際の重量を成形体の重量の基準としていることを示したものである。また永久バインダーとは、バインダーとして有機バインダーのみを使用し、乾燥のみによって得られた成形体については、その有機バインダーを示し、また有機バインダーと無機バインダーを併用した際は、乾燥のみによって得られた成形体については有機バインダーと無機バインダーの双方を示し、焼成のみあるいは乾燥後焼成して得られた成形体については無機バインダーのことを示している。

(実施例)

本発明の技術的手段による具体的実施例として第1表を示す。即ち同表に示す組成の原料を混練し、該混練物をハニカム状成形体に押出成形し、成形体を乾燥し、実験№1～№10については何れも500℃で2時間焼成し、ハニカム状成形体を夫々得た。これらの各成形体については、何れもそ

のポロシティおよび H_2O 吸着能を測定し、押出成形性とともに各評価を示している。尚実験№1～8および№11は本発明によるハニカム状成形体であり、№9および10は比較例である。またポロシティは微細気孔中に存在するガス体を完全に脱気させた製品を純粋水銀中に浸漬させてこれを密封し、更にこれを加圧して水銀を微細気孔中に圧入し、水銀の見掛け体積の減少を測定したもので、この減少値がポロシティに相当する。また H_2O 吸着能は、製品サンプルを予じめ110℃×2時間で再生した後、25℃×80%R.H.の恒温槽内で48時間放置し、この間の水分吸着による増量を測定したものである。

同表で明かなように、実験№1～8に示した本発明による各実施例において、№1および2はシリカゲル粉末中に100メッシュ以上の粒子が存在するために、押出成形性がやや悪く、また№3、4は100メッシュ以上の粒子は存在しないが、150メッシュ以下の粒子量が不足しているため、同様にその押出成形性がやや悪く、これに対し№5

11

～7に示したものでは、本発明における目的の全ての項目を満足する実施例で、押出成形性、得られた成形体の性能は共に良好である。

また№8は押出成形性は良好であるが、永久バインダー中の固形分量が過剰であるため、そのポロシティ並びに H_2O 吸着能の低下が明白である。

また№9、10の比較例においては、そのバインダー中に有機バインダー(CMC)を含有していないため、押出成形性が悪く、№11は有機バインダー(CMC)を永久バインダーとする例で、これによればそのポロシティ並びに H_2O 吸着能共にきわめて優れており、耐水性を必要としない用途に対して最適であることを示している。

次 葉

12

第 1 表

		本発明								比較例		本発明
実験No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
原料	シカゲ	>100 mesh	30	10	—	—	—	—	—	—	—	—
		100 ~150mesh	20	40	90	70	50	30	30	30	30	30
		<150mesh	50	50	10	30	50	70	70	70	70	70
	コロイダルシリカ (固形分30%)	150	150	150	150	150	150	270	320	150	250	—
	ベントナイト	10	10	10	10	10	10	20	30	10	20	—
	C M C	10	10	10	10	10	10	10	10	—	—	10
	成形体中の固形分 量 (wt%)	35※	35	35	35	35	35	50	58	35	49	9
	水	50	50	50	50	50	50	—	—	30	—	120
評価	押出成形性	やや不良	やや不良	やや不良	やや不良	良	良	良	良	不良	不良	良
価	ボロシテイ (cc/g)	0.25	0.26	0.24	0.25	0.26	0.28	0.23	0.15	0.30	0.30	0.40
	H ₂ O 吸着能 (wt%)	22	23	22	23	24	26	20	12	26	26	35

$$\begin{aligned} & \frac{(150 \times 0.3) + 10}{(150 \times 0.3) + 10 + 30 + 20 + 50} = 0.35 \\ & \text{※} \end{aligned}$$

14

(発明の効果)

本発明によれば、従来ペレット状、ビーズ状の成形体のみとして使用されていたシリカゲルを用い、かつ従来手段ではその製造が困難とされていたハニカム状成形体を得ることに成功したことにより、そのハンドリングが容易であるとともに粉化しにくいだけでなく、圧力損失が小さく、媒体の拡散速度即ち反応速度の速かな特性を持つことにより、吸着剤、触媒担体等の分野を中心として、広範な用途に適用できる有用な多孔性成形体を提供できるものとして優れたものである。

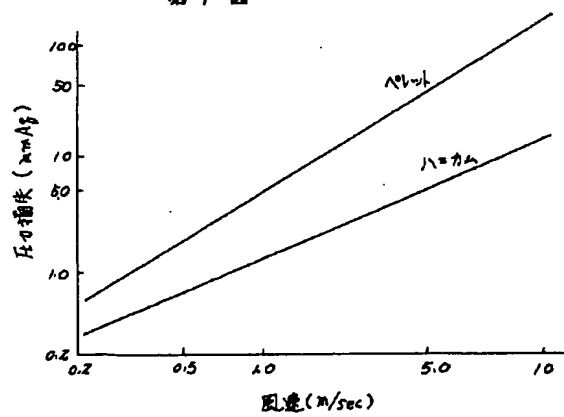
4. 図面の簡単な説明

第1図は成形体の圧損比較グラフ図、第2図は同 H₂O 吸着能比較グラフ図である。

特許出願人 株式会社神戸製鋼所
代理人 弁理士 安田 敏雄



第 1 図



第 2 図

